

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-227760**

(43)Date of publication of application : **25.08.1998**

(51)Int.Cl.

G01N 27/416

G01N 27/419

(21)Application number : **09-028174**

(71)Applicant : **NGK INSULATORS LTD**

(22)Date of filing : **12.02.1997**

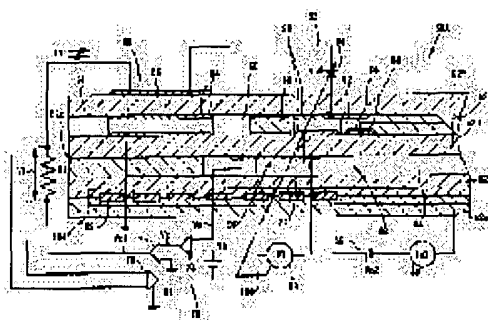
(72)Inventor : **KATO NOBUHIDE
NAKAGAKI KUNHIKO**

(54) GAS SENSOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit the reaction of $\text{NO} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ on an electrode, and stably measure the concentration of, for example, NO_x in the gas to be measured without affected by oxygen, or CO_2 , H_2O or the like, for a long period.

SOLUTION: A gas sensor comprises the first chamber 60 to which the gas to be measured is guided through the first diffusion rate-controlling part 56, the second chamber 62 to which the atmosphere is guided through the second diffusion rate-controlling part 58, a main pump cell 68 for controlling the oxygen partial pressure in the first chamber 60, a pump cell for measurement 82 for evacuating the oxygen in the second chamber 62, and a current detecting means (including an ammeter 88) for detecting the pump current I_{p2} flown by the operation of the pump cell for measurement 82, to know the concentration of NO_x in the gas to be measured. An internal pump electrode 64 exposed in the first chamber 60 is a cermet electrode made of an alloy of Au and platinum group, and a ceramic component, and a ratio of Au included in the alloy is not less than 0.3wt.% and not more than 35wt.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-227760

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 1 N 27/416

27/419

識別記号

F I

G 0 1 N 27/46

3 3 1

3 1 1 J

3 2 7 E

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平9-28174

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月12日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72) 発明者 加藤 伸秀

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 中垣 邦彦

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

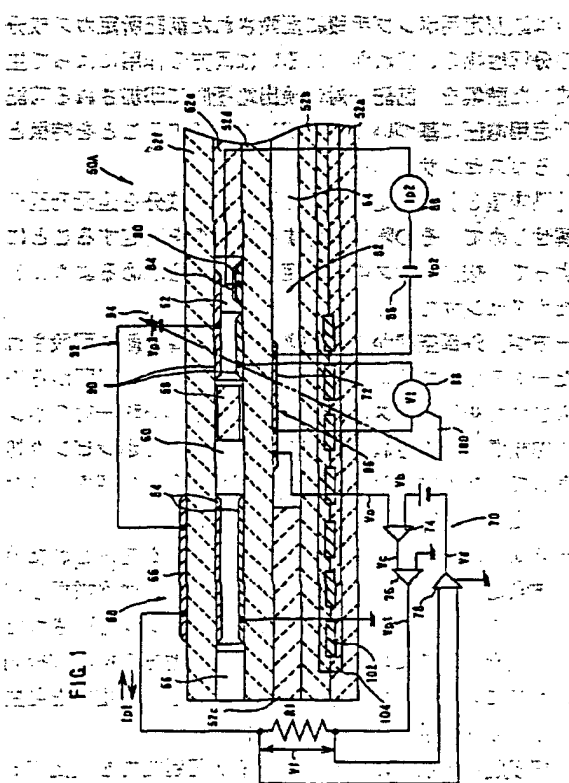
(74) 代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】電極上での $\text{NO} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ の反応を抑圧でき、被測定ガス中の例えば NO_x 濃度を、酸素あるいは CO_2 、 H_2O 等の影響を受けることなく、長期間安定に測定可能にする。

【解決手段】被測定ガス中の NO_x 濃度を知るために、第1の拡散律速部56を通じて被測定ガスが導かれる第1室60と、その雰囲気第2の拡散律速部60を通じて導かれる第2室62と、第1室60内の酸素分圧を制御する主ポンプセル68と、第2室62内の酸素を汲み出す測定用ポンプセル82と、測定用ポンプセル82の作動により流れるポンプ電流 I_{p2} を検出する電流検出手段(電流計88を含む)を設けて構成する。そして、第1室60内に露呈する内側ポンプ電極64を、Auと白金族との合金とセラミック成分からなるサーメット電極とし、かつ、前記合金中に含まれるAuの割合を0.3wt%以上、3.5wt%以下にして構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】被測定ガス中の所定ガス成分を還元乃至分解せしめて、その際に発生する酸素量を測定することによって、被測定ガス中の所定ガス成分を求めるようにしたガスセンサであって、

一方が、外部空間からの被測定ガスの導入側に配設された一対のポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対のポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、処理雰囲気中の酸素分圧をNOが分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、

一方が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスの導入側に設けられた一対の検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対の検出電極間に印加される測定用電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、

前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される前記酸素の量に応じて生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備し、

前記外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極が、Auと白金族との合金と、セラミック成分からなるサーメット電極であり、前記合金中に含まれるAuの割合が0.3wt%以上、35wt%以下であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】請求項1記載のガスセンサにおいて、前記測定用ポンプ手段は、前記一対の検出電極間に前記所定ガス成分を分解するのに十分な電圧を印加し、あるいは該測定用ポンプ手段に配設された前記所定ガス成分の分解触媒のいずれか、あるいは両方の作用によって生成した酸素を、前記一対の検出電極間に印加される前記測定用電圧に基づいてポンピング処理することを特徴とするガスセンサ。

【請求項3】被測定ガス中の所定ガス成分を還元乃至分解せしめて、その際に発生する酸素量を測定することによって、被測定ガス中の所定ガス成分を求めるようにしたガスセンサであって、

一方が、外部空間からの被測定ガスの導入側に配設された一対のポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対のポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、処理雰囲気中の酸素分圧をNOが分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、

一方が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスの導入側に設けられた一対の検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素の量と他方の検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する濃度検出手段と、

前記濃度検出手段により発生する前記起電力を検出する

電圧検出手段とを具備し、

前記外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極が、Auと白金族との合金と、セラミック成分からなるサーメット電極であり、前記合金中に含まれるAuの割合が0.3wt%以上、35wt%以下であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項4】請求項3記載のガスセンサにおいて、前記濃度検出手段は、該濃度検出手段に配設された所定ガス成分の分解触媒の作用によって生成された酸素と前記他方の検出電極側のガスに含まれる酸素との分圧差に応じた酸素濃度電池起電力を発生することを特徴とするガスセンサ。

【請求項5】請求項1～4のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、前記Auと白金族との合金に含まれるAuの量が白金族金属に対して、0.5wt%以上、10wt%以下であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項6】請求項1～5のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

一方が、外部空間からの被測定ガスの導入側に配設された一対の測定電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段でのポンピング処理時における被測定ガスに含まれる酸素の量と他方の測定電極側の雰囲気に含まれる酸素の量との差に応じて生じる起電力を測定する濃度測定手段と、前記濃度測定手段にて検出された起電力に基づいて前記主ポンプ手段の前記制御電圧を調整する主ポンプ制御手段が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項7】請求項6記載のガスセンサにおいて、前記主ポンプ制御手段は、前記起電力と比較電圧との偏差をとる比較手段を有し、該比較手段にて得られた偏差に基づいて前記主ポンプ手段における前記一対のポンプ電極間に印加される前記制御電圧のレベルを調整することを特徴とするガスセンサ。

【請求項8】請求項7記載のガスセンサにおいて、前記主ポンプ手段によるポンピング処理の際に、該主ポンプ手段に流れるポンプ電流を検出するポンプ電流検出手段と、前記ポンプ電流検出手段にて検出されたポンプ電流値に基づいて前記比較電圧のレベルを補正する比較電圧補正手段を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項9】請求項6～8のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、前記主ポンプ手段における前記一方のポンプ電極が、前記濃度測定手段における一方の測定電極を兼用していることを特徴とするガスセンサ。

【請求項10】請求項1～9のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、一方が、前記一方の検出電極の近傍に形成された一対の補助ポンプ電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、

前記一対の補助ポンプ電極間に印加される補助ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する補助ポンプ手段が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項11】請求項10記載のガスセンサにおいて、前記他方の補助ポンプ電極が前記主ポンプ手段における外側ポンプ電極と共通とされていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項12】請求項10又は11記載のガスセンサにおいて、

一方が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスの導入側に設けられた一対の補助測定電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素の量と他方の補助測定電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する補助濃度測定手段と、

前記補助濃度測定手段にて検出された起電力に基づいて前記補助ポンプ手段の前記補助ポンプ電圧を調整する補助ポンプ制御手段が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項13】請求項12記載のガスセンサにおいて、前記一方の補助測定電極が前記補助ポンプ手段における補助ポンプ電極と共通とされ、

前記他方の補助測定電極が前記濃度検出手段における他方の検出電極と共通とされていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項14】請求項1～13のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、

前記各手段を構成する複数の電極が、固体電解質を有する基体に形成され、

前記基体は、固体電解質からなるグリーンシート上に絶縁層及び電極層を形成し、更に、複数のグリーンシートを積層一体化して積層体とし、該積層体を焼成して構成されることを特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、車両の排出ガスや大気中に含まれる NO 、 NO_2 、 SO_2 、 CO 、 H_2 、 O 等のガス成分を測定するガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】例えば、ガソリン車やディーゼルエンジン車等の車両から排出される排出ガス中には、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO_2)等の窒素酸化物(NO_x)や、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO_2)、水(H_2O)、炭化水素(HC)、水素(H_2)、酸素(O_2)等が含まれている。この場合、 NO は NO_x 全体の約80%を占め、また、 NO と NO_2 とで NO_x 全体の約95%を占めている。

【0003】このような排出ガス中に含まれる HC 、 CO 、 NO_x を浄化する三元触媒は、理論空燃比(A/F

$=14.6$)近傍で最大の浄化効率を示し、 A/F を16以上に制御した場合には、 NO_x の発生量は減るが、触媒の浄化効率が低下し、結果的に、 NO_x の排出量が増える傾向がある。

【0004】ところで、昨今、化石燃料の有効利用、地球温暖化防止のための CO_2 の排出量の抑制等の市場要求が増大しており、これに対応するために燃費を向上させる必要性が高まりつつある。このような要求に対して、例えば、リーシ・バーン・エンジンの研究や、 NO_x 浄化触媒の研究等が行われつつあり、その中でも NO_x センサのニーズが高まっている。

【0005】従来、このような NO_x を検出するものとして、 NO_x 分析計がある。この NO_x 分析計は、化学発光分析法を用いて NO_x 固有の特性を測定するものであるが、装置自体がきわめて大がかりであり、高価となる不都合がある。また、 NO_x を検出するための光学系部品を用いているため、頻繁なメンテナンスが必要である。更に、この NO_x 分析計は、 NO_x をサンプリングして測定するものであり、検出素子自体を流体内に直接挿入することができず、従って、自動車の排出ガス等のように、状況が頻繁に変動する過渡現象の解析には不向きなものである。

【0006】そこで、これらの不具合を解消するものとして、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を用いて排出ガス中の所望のガス成分を測定するようにしたセンサが提案されている。

【0007】図11は、国際公開WO95/30146号に開示されたガス分析装置の構成を示す。この装置は、細孔2を介して NO を含む被測定ガスが導入される第1室4と、細孔6を介して前記第1室4から被測定ガスが導入される第2室8とを備えている。前記第1室4および前記第2室8を構成する壁面は、酸素イオンを透過させることのできるジルコニア(ZrO_2)隔壁10a、10bによって構成されている。第1室4および第2室8の一方の ZrO_2 隔壁10aには、それぞれの室内の酸素分圧を検出するための一対の測定電極12a、12b、14a、14bが配設されている。また、他方の ZrO_2 隔壁10bには、各室内の O_2 を室外に汲み出すためのポンプ電極16a、16bおよび18a、18bが配設されている。

【0008】このように構成されたガス分析装置では、細孔2を介して第1室4に導入された被測定ガスに含まれる酸素分圧が測定電極12a、12b間に生じる電位差として電圧計20により検出され、前記電位差を所定の値とすべく、ポンプ電極16a、16b間に電源22により100～200mVの電圧が印加され、これによって、第1室4内の O_2 が当該装置外に汲み出される。なお、この汲み出された酸素量は、電流計24によって測定することができる。

【0009】一方、 O_2 の殆どが除去された被測定ガス

は、細孔6を介して第2室8に導入される。第2室8では、測定電極14a、14b間に生じる電位差を電圧計26で検出することにより、当該室内の酸素分圧が測定される。また、第2室8に導入された被測定ガス中に含まれるNOは、ポンプ電極18a、18b間に電源28によって印加された電圧により、

$\text{NO} \rightarrow (1/2) \text{N}_2 + (1/2) \text{O}_2$

として分解され、そのとき発生するO₂が前記ポンプ電極18a、18bによって室外に汲み出される。そのとき発生する電流値を電流計30によって検出することにより、被測定ガス中に含まれるNOの濃度が測定される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、少なくとも第1室4に設けられる電気化学的セルを用いた酸素ポンプにおける内側のポンプ電極16bには、NO_xを分解する能力の低いAu、又はAuの含有率が1%と残部Ptからなる合金を使うことが望ましいとされている。

【0011】しかしながら、かかるAuのみ、あるいはAuを含む合金電極は、耐熱性に劣り、長時間使用すると、焼結により電極機能が低下し、酸素ポンプとして十分に機能させることができなくなるおそれがある。

【0012】本発明は、かかる従来の窒素酸化物の測定における欠点を解消すべくなされたものであって、その解決すべき課題とするところは、主ポンプ手段における電極上での $\text{NO} + (1/2) \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ の反応を抑圧でき、被測定ガス中の例えばNO_x濃度を、酸素あるいはCO₂、H₂O等の影響を受けることなく、かつ、長時間安定に測定可能としたガスセンサを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の本発明に係るガスセンサは、一方が、外部空間からの被測定ガスの導入側に配設された一対のポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対のポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、処理雰囲気中の酸素分圧をNOが分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、一方が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスの導入側に設けられた一対の検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対の検出電極間に印加される測定用電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される前記酸素の量に応じて生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備し、前記外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極が、Auと白金族との合金とセラミック成分からなるサーメット電極とし、かつ、前記合金中に含まれるAuの割合を0.3wt%以上、35wt

%以下にして構成する。

【0014】これにより、まず、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、該酸素は所定濃度に調整される。前記主ポンプ手段にて酸素の濃度が調整された被測定ガスは、次の測定用ポンプ手段に導かれる。測定用ポンプ手段は、一対の検出電極間に印加される測定用電圧に基づいて、前記被測定ガスのうち、酸素をポンピング処理する。前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される酸素の量に応じて該測定用ポンプ手段に生じるポンプ電流が電流検出手段により検出されることで、酸素量に応じた所定ガス成分が測定される。

【0015】つまり、前記測定用ポンプ手段において、前記一対の検出電極間に前記所定ガス成分を分解するのに十分な電圧を印加するか、あるいは該測定用ポンプ手段に前記所定ガス成分を分解する分解触媒を配設するようにすれば（請求項2記載の発明）、前記電圧及び/又は前記分解触媒の作用により分解された所定ガス成分から生成された酸素がポンピング処理され、それによって生じるポンプ電流が電流検出手段により検出されることで、酸素量に応じた所定ガス成分が測定される。

【0016】次に、請求項3記載の本発明に係るガスセンサは、一方が、外部空間からの被測定ガスの導入側に配設された一対のポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対のポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、処理雰囲気中の酸素分圧をNOが分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、一方が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスの導入側に設けられた一対の検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素の量と他方の検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する濃度検出手段と、前記濃度検出手段により発生する前記起電力を検出する電圧検出手段とを具備し、前記外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極が、Auと白金族との合金とセラミック成分からなるサーメット電極とし、かつ、前記合金中に含まれるAuの割合を0.3wt%以上、35wt%以下にして構成する。

【0017】これにより、まず、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、該酸素は所定濃度に調整される。前記主ポンプ手段にて酸素の濃度が調整された被測定ガスは、次の濃度検出手段に導かれ、該濃度検出手段において、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素の量と他方の検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた酸素濃度電池起電力が発生し、該起電力が電圧検出手段により検出されることで、酸素量に応じた所定ガス成分が測定される。

【0018】この場合、前記濃度検出手段において、該濃度検出手段に前記所定ガス成分を分解する分解触媒を配設するようにすれば（請求項4記載の発明）、該分解触媒の作用によって分解された所定ガス成分から生成された酸素の量と他方の検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた酸素濃度電池起電力が一对の検出電極間に発生し、該起電力が電圧検出手段により検出されることで、酸素量に応じた所定ガス成分が測定される。

【0019】ここで、例えばNOを測定するガスセンサを例に挙げて説明すると、該ガスセンサのNO感度はO₂濃度が高くなると増大する。この感度の増加は、O₂のポンピング不足だけでなく、外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する一方のポンプ電極上でのNO + (1/2) O₂ → NO₂の反応も関与していることが判明した。

【0020】前記NO + (1/2) O₂ → NO₂の反応は、前記一方のポンプ電極の酸化触媒性が残っていることに起因している。従って、前記一方のポンプ電極の触媒活性をより低めることによって、NO + (1/2) O₂ → NO₂の反応は抑制することができる。

【0021】また、ガスセンサを長時間使用（作動）させていると、電極がエージング処理されて触媒活性が増大する。O₂濃度調整用の電極の触媒活性が増加すると、主ポンプ手段での処理空間や測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段での処理空間でNOの分解が発生し、感度（一对の検出電極に流れるポンプ電流、あるいは一对の検出電極に発生する起電力の減少幅）の低下が起こる。

【0022】前記触媒活性発現の原因は、電極としてAu-白金族合金を用いた場合、該電極中のAu濃度の低下であり、Auの拡散ルートとして、(1) Auの蒸発、(2) リード線へのAuの拡散がある。従って、電極へのAuの添加量を増やせば、長時間、ガスセンサを作動させて電極中のAuが減少しても、触媒活性は発現しない。

【0023】請求項1及び請求項3に係る発明においては、前記外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極を、Auと白金族との合金とセラミック成分からなるサーメット電極とし、前記合金中に含まれるAuの割合を0.3wt%以上、35wt%以下にしている。

【0024】この場合、前記合金を含む電極は、NOの分解触媒としての活性が極めて低く、低酸素分圧下でもNOを分解することがない。即ち、主ポンプ手段での処理空間における一方のポンプ電極上で、NO + (1/2) O₂ → NO₂の反応が抑制され、ガスセンサのNO感度は被測定ガス中に含まれるO₂の濃度に依存されにくくなる。

【0025】更には、Au添加量を0.3wt%以上、35wt%以下に規定しているため、ガスセンサの長時

間の作動によって、前記主ポンプ手段における一方のポンプ電極中のAu成分が減少したとしても、前記一方のポンプ電極の触媒活性は発現しない。

【0026】その結果、本発明に係るガスセンサにおいては、所定ガス成分の測定に際して妨害成分となる酸素を実質的にゼロとなるまで、かつ、所定ガス成分の測定に影響を及ぼすことなく排除することができ、測定用ポンプ手段及び電流検出手段を通じて被測定ガスに含まれる所定ガス成分を高精度に、かつ、長時間安定に測定することができる。

【0027】そして、前記Auと白金族との合金に含まれるAuの量が白金族金属に対して、0.5wt%以上、10wt%以下であることが好ましい（請求項5記載の発明）。

【0028】また、前記構成において、一方が、外部空間からの被測定ガスの導入側に配設された一对の測定電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段でのポンピング処理時における被測定ガスに含まれる酸素の量と他方の測定電極側の雰囲気に含まれる酸素の量との差に応じて生じる起電力を測定する濃度測定手段と、前記濃度測定手段にて検出された起電力に基づいて前記主ポンプ手段の前記制御電圧を調整する主ポンプ制御手段を設けるようにしてもよい（請求項6記載の発明）。

【0029】これにより、前記濃度測定手段において、前記主ポンプ手段でのポンピング処理時における前記被測定ガスに含まれる酸素の量と前記他方の測定電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力が発生する。そして、主ポンプ制御手段を通じ、前記起電力に基づいて、前記主ポンプ手段における一对のポンプ電極間に印加される制御電圧のレベルが調整される。

【0030】主ポンプ手段は、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素を制御電圧のレベルに応じた量ほどポンピング処理する。前記レベル調整された制御電圧の主ポンプ手段への供給によって、前記被測定ガスにおける酸素の濃度は、所定レベルにフィードバック制御されることとなる。

【0031】そして、前記主ポンプ制御手段としては、前記起電力と比較電圧との偏差をとる比較手段を設けるようにして、該比較手段にて得られた偏差に基づいて前記制御電圧のレベルを調整するようにしてもよい（請求項7記載の発明）。この場合、前記両端電圧が前記比較電圧に収束されるように前記制御電圧がフィードバック制御されることとなる。

【0032】また、前記構成において、前記主ポンプ手段によるポンピング処理の際に、該主ポンプ手段に流れるポンプ電流を検出するポンプ電流検出手段と、該ポンプ電流検出手段にて検出されたポンプ電流値に基づいて前記比較電圧のレベルを補正する比較電圧補正手段を設けるようにしてもよい（請求項8記載の発明）。

【0033】通常、主ポンプ手段によるポンピング処理

の際に、該主ポンプに電流が流れることから、主ポンプ手段のインピーダンスによる電圧降下が制御電圧のレベル調整における誤差として現れることとなる。

【0034】この請求項8記載の発明においては、主ポンプ手段に流れるポンプ電流を検出して、そのポンプ電流値を比較電圧に反映させるようにしているため、前記誤差が有効に吸収され、主ポンプ手段に対するフィードバック制御に発振現象を生じさせることなく、しかも精度よくフィードバック制御を行わせることが可能となる。

【0035】そして、前記請求項6～8のいずれか1項に記載のガスセンサにおいて、前記主ポンプ手段における前記一方のポンプ電極と前記濃度測定手段における一方の測定電極とを兼用させるようにしてもよい（請求項9記載の発明）。

【0036】この場合、一方のポンプ電極と一方の測定電極とが共通化されることから、主ポンプ手段でのポンピング処理によって該処理空間の酸素濃度が変化すると、前記濃度測定手段において測定される起電力も時間遅れなく変化するため、濃度測定手段の主ポンプ手段に対するフィードバック制御を発振を伴うことなく良好に行わせることができる。

【0037】ところで、上述のように、主ポンプ手段における一方のポンプ電極と濃度測定手段における一方の測定電極を共通化させた場合、外部空間から導入された被測定ガス中の酸素濃度が高いと、過補正状態となつて、前記主ポンプ手段での処理空間でNOの分解が起こり感度が低下することとなる。

【0038】しかし、本発明では、外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極として、主ポンプ手段における一方のポンプ電極を選定し、該一方のポンプ電極を、Auと白金族との合金と、セラミック成分からなるサーメット電極とし、かつ、前記合金中に含まれるAuの割合を0.3wt%以上、3.5wt%以下とすることができるため、前記のような過補正状態となったとしても、主ポンプ手段の処理空間でのNOの分解は抑制され、感度の低下を有効に防止することができる。

【0039】また、前記構成において、一方が、前記一方の検出電極の近傍に形成された一対の補助ポンプ電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対の補助ポンプ電極間に印加される補助ポンプ電圧に基づいてポンピング処理する補助ポンプ手段を設けるようにしてもよい（請求項10記載の発明）。

【0040】これにより、まず、主ポンプ手段にて酸素濃度が所定濃度に粗調整された被測定ガスは、更に補助ポンプ手段によって酸素濃度が微調整される。

【0041】一般に、外部空間における被測定ガス中の酸素濃度が大きく（例えば0%から20%）変化する

と、主ポンプ手段に導かれる被測定ガス中の酸素濃度分布が大きく変化し、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段に導かれる酸素量も変化する。

【0042】このとき、主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスにおける酸素濃度は、補助ポンプ手段でのポンピング処理にて微調整されることになるが、主ポンプ手段でのポンピング処理によって、前記補助ポンプ手段に導かれる被測定ガス中の酸素の濃度変化は、外部空間からの被測定ガス（主ポンプ手段に導かれる被測定ガス）における酸素の濃度変化よりも大幅に縮小されるため、測定用ポンプ手段における一方の検出電極近傍あるいは濃度検出手段における一方の検出電極近傍での酸素濃度を精度よく一定に制御することができ

る。

【0043】従って、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段に導かれる所定ガス成分の濃度は、前記被測定ガス（主ポンプ手段に導かれる被測定ガス）における酸素の濃度変化の影響を受け難くなり、その結果、電流検出手段にて検出されるポンプ電流値あるいは電圧検出手段にて検出される起電力は、前記被測定ガスにおける酸素濃度変化に影響されず、被測定ガス中に存在する目的成分量に正確に対応した値となる。

【0044】そして、前記請求項10記載の発明において、前記他方の補助ポンプ電極と前記主ポンプ手段における外側ポンプ電極とを共通化させるようにしてもよい（請求項11記載の発明）。これによって、補助ポンプ手段の処理空間における酸素は外部ポンプ電極を通じて外部空間にポンピング処理されることになる。

【0045】また、前記構成において、一方が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスの導入側に設けられた一対の補助測定電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素の量と他方の補助測定電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する補助濃度測定手段と、前記補助濃度測定手段にて検出された起電力に基づいて前記補助ポンプ手段の前記補助ポンプ電圧を調整する補助ポンプ制御手段を設けるようにしてもよい（請求項12記載の発明）。

【0046】これにより、前記補助濃度測定手段において、前記補助ポンプ手段でのポンピング処理時における前記被測定ガスに含まれる酸素の量と前記他方の補助測定電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力が発生する。そして、補助ポンプ制御手段を通じ、前記起電力に基づいて、前記補助ポンプ手段における一対の補助ポンプ電極間に印加される補助ポンプ電圧のレベルが調整される。

【0047】補助ポンプ手段は、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素を補助ポンプ電圧のレベルに応じた量ほどポンピング処理する。前記レベル調整された補助ポンプ電圧の補助ポンプ手段への供給によって、

前記被測定ガスにおける酸素の濃度は、所定レベルにフィードバック制御されることとなる。

【0048】また、前記構成において、前記一方の補助測定電極と前記補助ポンプ手段における一方の補助ポンプ電極とを共通化させ、前記他方の補助測定電極と前記濃度検出手段における他方の検出電極とを共通化させるようにしてもよい（請求項13記載の発明）。

【0049】この場合、補助ポンプ手段でのポンピング処理によって該処理空間の酸素濃度が変化すると、前記補助濃度測定手段において測定される起電力も時間遅れなく変化するため、補助濃度測定手段の補助ポンプ手段に対するフィードバック制御を共振を伴うことなく良好に行わせることができる。

【0050】そして、前記各手段を構成する複数の電極を、固体電解質を有する基体に形成し、前記基体を、固体電解質からなるグリーンシート上に絶縁層及び電極層を形成し、更に、複数のグリーンシートを積層一体化して積層体とし、該積層体を焼成することによりガスセンサを構成するようにしてもよい（請求項14記載の発明）。

【0051】例えば電極ペーストをグリーンシート上に印刷し、各シートを積層、切断、一体焼成することによってガスセンサを作製する。この場合、外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極を、Auと白金族との合金と、セラミック成分からなるサメット電極にて構成した場合において、Auの添加量を37wt%以上にすると、Au-Pt合金の異常粒成長が起こるため、例えば1300℃以上での焼成が困難になる。即ち、一体焼成することができない。従って、Au添加量の上限としては、37wt%未満、好ましくは本発明に示すように、35wt%以下が望ましい。

【0052】一方、Au添加量を0.2wt%とした場合、上述の過補正状態において測定用ポンプ手段及び濃度検出手段での所定ガス成分の検出感度が低下し、また、ガスセンサを長時間作動させた場合においても前記測定用ポンプ手段及び濃度検出手段での前記検出感度が低下することから、Au添加量の下限としては、0.3wt%以上が望ましい。

【0053】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るガスセンサを例えば車両の排気ガスや大気中に含まれるNO、NO₂、SO₂、CO₂、H₂O等の酸化物や、CO、C₂H₄等の可燃ガスを測定するガスセンサに適用したいくつかの実施の形態例を図1～図10を参照しながら説明する。

【0054】まず、第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aは、図1及び図2に示すように、全体として、長尺な板状体形状に構成されており、ZrO₂等の酸素イオン伝導性固体電解質を用いたセラミックスよりなる例

例えば6枚の固体電解質層52a～52fが積層されて構成され、下から1層目及び2層目が第1及び第2の基板層52a及び52bとされ、下から3層目及び5層目が第1及び第2のスペーサ層52c及び52eとされ、下から4層目及び6層目が第1及び第2の固体電解質層52d及び52fとされている。

【0055】具体的には、第2の基板層52b上に第1のスペーサ層52cが積層され、更に、この第1のスペーサ層52c上に第1の固体電解質層52d、第2のスペーサ層52e及び第2の固体電解質層52fが順次積層されている。

【0056】第2の基板層52bと第1の固体電解質層52dとの間には、酸化物測定の基準となる基準ガス、例えば大気が導入される空間（基準ガス導入空間54）が、第1の固体電解質層52dの下面、第2の基板層52bの上面及び第1のスペーサ層52cの側面によって区画、形成されている。

【0057】また、第1及び第2の固体電解質層52d及び52f間に第2のスペーサ層52eが挟設されると共に、第1及び第2の拡散律速部56及び58が挟設されている。

【0058】そして、第2の固体電解質層52fの下面、第1及び第2の拡散律速部56及び58の側面並びに第1の固体電解質層52dの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を調整するための第1室60が区画、形成され、第2の固体電解質層52fの下面、第2の拡散律速部58の側面、第2のスペーサ層52eの側面並びに第1の固体電解質層52dの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を微調整し、更に被測定ガス中の窒素酸化物（例えばNO_x）を測定するための第2室62が区画、形成される。

【0059】外部空間と前記第1室60は、第1の拡散律速部56を介して連通され、第1室60と第2室62は、前記第2の拡散律速部58を介して連通されている。

【0060】ここで、前記第1及び第2の拡散律速部56及び58は、第1室60及び第2室62にそれぞれ導入される被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するものであり、例えば、被測定ガスを導入することができる多孔質材料又は所定の断面積を有した小孔からなる通路として形成することができる。

【0061】特に、第2の拡散律速部58内には、ZrO₂等からなる多孔質体が充填、配置されて、前記第2の拡散律速部58の拡散抵抗が前記第1の拡散律速部56における拡散抵抗よりも大きくされている。

【0062】そして、前記第2の拡散律速部58を通じて、第1室60内の雰囲気 gas が所定の拡散抵抗の下に第2室62内に導入される。

【0063】また、前記第2の固体電解質層52fの下面のうち、前記第1室60を区画、形成する第1の固体

電解質層52dの上面、第2のスペーサ層52eの側面及び第2の固体電解質層52fの下面にかけて連続的に多孔質サーメット電極からなる内側ポンプ電極64が形成され、前記第2の固体電解質層52fの上面のうち、前記内側ポンプ電極64に対応する部分に、外側ポンプ電極66が形成されており、これら内側ポンプ電極64、外側ポンプ電極66並びにこれら両電極64及び66間に挟まれた第2の固体電解質層52fにて電気化学的なポンプセル、即ち、主ポンプセル68が構成されている。

【0064】そして、前記主ポンプセル68における内側ポンプ電極64と外側ポンプ電極66間に、後述するフィードバック制御系70を通じて所望の制御電圧（ポンプ電圧） V_{p1} を印加して、外側ポンプ電極66と内側ポンプ電極64間に正方向あるいは負方向にポンプ電流 I_{p1} を流すことにより、前記第1室60内における雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは外部空間の酸素を第1室60内に汲み入れることができるようになっている。

【0065】また、第1の固体電解質層52dの下面のうち、前記基準ガス導入空間54を形づくる下面には、被測定ガスの酸素分圧を測定するための基準電極72が形成されている。

【0066】この場合、基準ガス導入空間54に導入される大気中の酸素分圧と、第1室60内に導入される被測定ガスの酸素分圧との差に基づいて酸素濃度電池電力が生じる。この起電力は、基準ガス導入空間54と第1室60との電位差 V_0 によって表される。この電位差 V_0 は以下のネルンストの式により求めることができる。

$$V_0 = RT/4F \cdot \ln(P_1(O_2)/P_0(O_2))$$

R：気体定数

T：絶対温度

F：ファラデー数

$P_1(O_2)$ ：ガス導入空間内の酸素分圧

$P_0(O_2)$ ：基準ガスの酸素分圧

従って、前記ネルンストの式に基づき電位差 V_0 を測定することで、第1室60内の酸素分圧を測定することができる。

【0068】一般には、前記内側ポンプ電極64及び外側ポンプ電極66間に、前記電位差 V_0 に基づいて設定されたポンプ電圧 V_{p1} がフィードバック制御系70を通じて印加されるようになっており、前記主ポンプセル68は、前記ポンプ電圧 V_{p1} の印加によって、第1室60に対して酸素の汲み出し又は汲み入れを行い、これによって、前記第1室60内の酸素分圧が所定値に設定されるようになっている。

【0069】そして、この第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aは、内側ポンプ電極64と基準電極72間に生ずる起電力（電圧） V_0 を測定し、この測定電圧 V_0

と基準電圧 V_b との差分をとって、その差分電圧 V_c に基づきフィードバック制御系70を通じて前記ポンプ電圧 V_{p1} を制御するように構成されている。

【0070】ここで、前記フィードバック制御系70の一回路例を説明すると、このフィードバック制御系70は、前記基準電極72と内側ポンプ電極64との間の両端電圧 V_0 と基準電圧 V_b とを比較してその差分を電圧信号 V_c として出力する比較器74と、該比較器74からの出力 V_c を所定のゲインにて増幅する第1の増幅器76が設けられ、前記第1の増幅器76からの出力電圧（差分電圧）を主ポンプセル68へのポンプ電圧 V_{p1} として内側ポンプ電極64と外側ポンプ電極66間に印加するように配線接続されている。この例においては、内側ポンプ電極64は接地とされている。

【0071】この場合、主ポンプセル68による酸素の汲み出し量が増加して、第1室60内における酸素濃度が増加すると、主ポンプセル68における内側ポンプ電極64と基準電極72間の両端電圧 V_0 が時間遅れなく変化する（リアルタイムで変化する）ため、上記フィードバック制御系70での発振現象を有効に抑えることができる。

【0072】なお、前記フィードバック制御系70においては、内側ポンプ電極64と基準電極72間の両端電圧 V_0 が上記基準電圧 V_b と同じレベルに収束されるように上記ポンプ電圧 V_{p1} （出力電圧）がフィードバック制御されることになる。

【0073】また、前記フィードバック制御系70においては、前記構成に加えて、前記外側ポンプ電極66と前記第1の増幅器76の出力端との間にポンプ電流検出用の抵抗 R_i が挿入接続され、該抵抗 R_i の両端電圧 V_i を所定のゲインにて増幅して、該増幅電圧 V_d を前記基準電圧 V_b に重畳させる第2の増幅器78が接続されている。

【0074】つまり、このフィードバック制御系70においては、主ポンプセル68による酸素の汲み出し及び汲み入れによって内側ポンプ電極64及び外側ポンプ電極66間に流れる電流が抵抗 R_i での電圧降下によってその電流値に応じた電圧 V_i に変換されて、第2の増幅器78に供給されるように配線接続されるものである。

【0075】通常、主ポンプセル68による酸素の汲み出し及び汲み入れの際に、該主ポンプセル68に電流（ポンプ電流） I_{p1} が流れることから、主ポンプセル68のインピーダンスによる電圧降下分がポンプ電圧 V_{p1} のレベル調整における誤差として現れることとなる。しかし、この第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおいては、主ポンプセル68に流れるポンプ電流 I_{p1} を抵抗 R_i にて電圧 V_i に変換し、該電圧 V_i を第2の増幅器78にて所定のゲインで増幅して補正電圧 V_d として基準電圧 V_b に重畳させるようにしている。つまり、内側ポンプ電極64と基準電極72間の電圧 V_0

0は、内側ポンプ電極64の界面抵抗（インピーダンス）の電圧降下が重畳されるのみであり、その電圧降下分はかなり減少する。従って、電圧降下分の補正は僅かで済み、その分、精度が向上する。換言すれば、主ポンプセル68のインピーダンスによる電圧降下分が補正電圧Vdとして基準電圧Vbに反映（重畳）されることとなり、主ポンプセル68に流れるポンプ電流Ip1が一定となるようにフィードバック制御系70での制御が補正され、これによって、ポンプ電圧Vp1に対する主ポンプセル68のインピーダンスによる誤差が有効に吸収され、ポンプ電圧Vp1に対するフィードバック制御を精度よく行わせることが可能となる。

【0076】これは、図2に示すように、酸素濃度が大きく変化しても、ガスセンサ50Aの動作点を同じ起電力分の点で動作させることができることにつながり（図2の直線bで示す）、第1室60での酸素濃度を高精度に検出することができる。なお、図2において、横軸は内側ポンプ電極64と基準電極72間の電圧V0を示し、縦軸は主ポンプセル68に流れるポンプ電流Ip1を示す。また、曲線aはフィードバック制御系70に対して補正を行わない一定制御の場合を示し、曲線cはフィードバック制御系70に対して補正を行った場合において、酸素濃度が大きく変化した際に生じる過補正状態を示す。この過補正状態については後述する。

【0077】また、前記第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおいては、前記第1の固体電解質層52dの上面のうち、前記第2室62を形づくる上面であって、かつ第2の拡散律速部58から離間した部分に、平面はほぼ矩形の多孔質サーメット電極からなる検出電極80が形成され、該検出電極80、前記基準電極72及び第1の固体電解質層52dによって、電気化学的なポンプセル、即ち、測定用ポンプセル82が構成される。

【0078】また、前記測定用ポンプセル82における検出電極80を被覆するように、第3の拡散律速部84を構成する多孔質Al₂O₃層あるいは多孔質ZrO₂層が形成されており、前記第3の拡散律速部84と検出電極80との界面で第3室が形成されたかたちとなっている。

【0079】前記検出電極80は、窒素酸化物分解触媒、例えばRhサーメット、あるいは触媒活性の低い材料、あるいは触媒活性の低い材料の近傍に窒素酸化物分解触媒を配置する等の構成を適宜選択できる。本実施の形態においては、検出電極80は、目的ガス成分たるNOxを還元し得る金属であるRhとセラミックスとしてのジルコニアからなる多孔質サーメットにて構成されている。

【0080】これによって、第2室62内の雰囲気中に存在するNOxを還元するNOx還元触媒として機能するほか、前記基準電極72との間に、直流電源86を通じて一定電圧Vp2が印加されることによって、第2室

62内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間54に汲み出せるようになっている。この測定用ポンプセル82のポンプ動作によって流れるポンプ電流Ip2は、電流計88によって検出されるようになっている。

【0081】また、第2室62を区画、形成する第1の固体電解質層52dの上面の一部（検出電極80の形成領域を除く部分）、第2のスペーサ層52eの側面及び第2の固体電解質層52fの下面全面にかけて連続的に多孔質サーメット電極からなる補助ポンプ電極90が形成され、該補助ポンプ電極90と前記主ポンプセル68における外側ポンプ電極66並びにこれら両電極66及び90間に挟まれた第2の固体電解質層52fにて電気化学的なポンプセル、即ち、補助ポンプセル92が構成されている。

【0082】そして、前記補助ポンプセル92における補助ポンプ電極90と外側ポンプ電極66間に、可変電源94を通じて補助ポンプ電圧Vp3を印加することにより、第2室62内の雰囲気中の酸素を外空間に汲み出せるようになっている。

【0083】また、この第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおいては、前記補助ポンプ電極90及び前記基準電極72並びに第1の固体電解質層52dにて補助用酸素分圧検出セル96が構成されている。

【0084】この補助用酸素分圧検出セル96は、第2室62内の雰囲気と基準ガス導入空間54内の基準ガス（大気）との間の酸素濃度差に基づいて、補助ポンプ電極90と基準電極72との間に発生する起電力V1を電圧計98にて測定することにより、前記第2室62内の雰囲気中の酸素分圧が検出できるようになっている。

【0085】前記検出された酸素分圧値は可変電源94の補助ポンプ電圧Vp3をフィードバック制御系100を通じて一定制御するために使用され、第2室62内の雰囲気中の酸素分圧が、実質的に目的ガス成分（NOx）が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値となるように制御される。

【0086】具体的には、前記可変電源94は、補助ポンプセル92で分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧値、例えば450mVとなるように制御される。この場合、補助ポンプセル92による酸素の汲み出し量に変化して、第2室62内における雰囲気中の酸素濃度が変化すると、補助ポンプ電極90と基準電極72間の両端電圧V1が時間遅れなく変化するため、可変電源94に対するフィードバック制御系100は、発振現象を生じることなく、高精度に第2室62内の酸素濃度を制御することができる。

【0087】ところで、前記主ポンプセル68を動作させて第1室60内の雰囲気中の酸素分圧をNOx測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御しようとしたとき、換言すれば、内側ポンプ電極64と基準電極72間

に発生する起電力 V_0 が一定となるように、フィードバック制御系70を通じてポンプ電圧 V_{p1} を調整したとき、被測定ガス中の酸素濃度が大きく、例えば0~20%に変化すると、通常、第2室62内の雰囲気及び検出電極80付近の雰囲気中の各酸素分圧は、僅かに変化するようになる。これは、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、第1室60の幅方向及び厚み方向に酸素濃度分布が生じ、この酸素濃度分布が被測定ガス中の酸素濃度により変化するためであると考えられる。

【0088】しかし、この第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおいては、第2室62に対して、その内部の雰囲気中の酸素分圧を常に一定に低い酸素分圧値となるように、補助ポンプセル92を設けるようにしているため、第1室60から第2室62に導入される雰囲気中の酸素分圧が被測定ガスの酸素濃度に応じて変化しても、前記補助ポンプセル92のポンプ動作によって、第2室62内における雰囲気中の酸素分圧を常に一定の低い値とすることができ、その結果、 NO_x の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御することができる。

【0089】そして、検出電極80に導入された被測定ガス中の NO_x は、該検出電極80の周りにおいて還元又は分解されて、例えば $NO \rightarrow 1/2 N_2 + 1/2 O_2$ の反応が引き起こされる。このとき、測定用ポンプセル82を構成する検出電極80と基準電極72との間には、酸素が第2室62から基準ガス導入空間54側に汲み出される方向に、所定の電圧 V_{p2} 、例えば400mV(700℃)が印加される。

【0090】従って、測定用ポンプセル82に流れるポンプ電流 I_{p2} は、第2室62に導かれる雰囲気中の酸素濃度、即ち、第2室62内の酸素濃度と、検出電極80にて NO_x が還元又は分解されて発生した酸素濃度との和に比例した値となる。

【0091】第2室62内の雰囲気中の酸素濃度は、補助ポンプセル92にて一定に制御されていることから、前記測定用ポンプセル82に流れるポンプ電流 I_{p2} は、 NO_x の濃度に比例することになる。この場合、検出電極80を被覆するように第3の拡散律速部84が形成されているため、この NO_x の濃度は、第3の拡散律速部84にて制限される NO_x の拡散量に対応することになり、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化したとしても、測定用ポンプセル82から電流計88を通じて正確に NO_x 濃度を測定することが可能となる。つまり、測定用ポンプセル82におけるポンプ電流値 I_{p2} は、 NO がほとんど還元又は分解された量を表し、そのため、被測定ガス中の酸素濃度に依存するようなこともない。

【0092】また、この第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおいては、第1及び第2の基板層52a及び52bにて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱するヒータ102が埋設されている。このヒータ102は、酸素イオンの伝導性を高める

ために設けられるもので、該ヒータ102の上下面には、第1及び第2の基板層52a及び52bとの電氣的絶縁を得るために、アルミナ等の絶縁層104が形成されている。

【0093】前記ヒータ102は、図1に示すように、第1室60から第2室62の全体にわたって配設されており、これによって、第1室60及び第2室62がそれぞれ所定の温度に加熱され、併せて主ポンプセル68、測定用ポンプセル82及び補助ポンプセル92も所定の温度に加熱、保持されるようになっている。

【0094】次に、第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおける各電極の組成について説明する。

【0095】前記主ポンプセル68を構成する内側ポンプ電極64及び外側ポンプ電極66、測定用ポンプセル82を構成する検出電極80及び基準電極72、補助ポンプセル92を構成する補助ポンプ電極90は、ガスセンサ50A内に導入された被測定ガス中の NO_x 、例えば、 NO に対する触媒活性が低い不活性材料により構成される。

【0096】例えば外部空間に接する外側ポンプ電極66と基準ガスに接する基準電極72は、共にPt電極にて構成することができる。

【0097】また、検出電極80は、 NO_x の分解触媒として機能する例えばRhサーメット電極にて構成することができる。

【0098】一方、第1室60内の被測定ガスに接する内側ポンプ電極64及び第2室62内の被測定ガスに接する補助ポンプ電極90は、多孔質サーメット電極にて構成することができ、この場合、Pt等の金属と ZrO_2 等のセラミックスとから構成されることになるが、被測定ガスに接触する第1室60内及び第2室62内に配置される内側ポンプ電極64及び補助ポンプ電極90は、測定ガス中の NO_x 成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いる必要があり、例えばLa、CuO、等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成される。

【0099】この実施の形態では、前記内側ポンプ電極64及び補助ポンプ電極90を、Auと白金族との合金と ZrO_2 等のセラミック成分からなるサーメット電極とし、かつ、前記合金中に含まれるAuの割合を0.3wt%以上、35wt%以下としてある。

【0100】そのため、前記合金を含む内側ポンプ電極64及び補助ポンプ電極90は、 NO_x の分解触媒としての活性が極めて低く、低酸素分圧下でも NO_x を分解することがない。また、主ポンプセル68での処理空間における内側ポンプ電極64上で、 $NO + (1/2) O_2 \rightarrow NO_2$ の反応が抑制されるため、ガスセンサ50A

のNO感度は被測定ガス中に含まれるO₂の濃度に依存されにくくなる。

【0101】また、Au添加量を0.3wt%以上、3.5wt%以下に規定しているため、ガスセンサ50Aの長時間の作動によって、前記主ポンプセル68における内側ポンプ電極64中のAu成分が減少したとしても、該内側ポンプ電極64の触媒活性は発現しない。

【0102】その結果、前記第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおいては、NO_xの測定に際して妨害成分となる酸素を実質的にゼロとなるまで、かつ、NO_xの測定に影響を及ぼすことなく排除することができ、測定用ポンプセル82を通じて被測定ガスに含まれるNO_xを高精度に、かつ、長時間安定に測定することができる。

【0103】ここで、Auの添加量を0.3wt%以上、3.5wt%以下とした根拠について図3～図7で示す5つの実験例を参照しながら説明する。

【0104】まず、第1の実験例は、第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおいて内側ポンプ電極64を構成する合金のAu添加量が0.3wt%のもの（実施例1）と、第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおいて前記Au添加量が0.1wt%のもの（比較例1）を用いし、Au添加量を増加させることによって、NO+ (1/2) O₂ → NO₂の反応が抑制されるか否かをみたものである。

【0105】その実験結果を図3に示す。この図3のうち、特性曲線aは、実施例1を用いて、被測定ガス（O₂濃度=0.3%）中におけるNO濃度を増加させたときのポンプ電流I_{p2}の値の変化をプロットしたものであり、特性曲線bは、同じく実施例1を用いて、被測定ガス（O₂濃度=2.0%）中におけるNO濃度を増加させたときのポンプ電流I_{p2}の値の変化をプロットしたものである。また、特性曲線cは、比較例1を用いて、被測定ガス（O₂濃度=2.0%）中におけるNO濃度を増加させたときのポンプ電流I_{p2}の値の変化をプロットしたものである。

【0106】前記実験結果（図3）から、実施例1（Au添加量=0.3wt%）におけるNO_xの検出感度は、特性曲線bに示すように、外部空間における被測定ガス中の酸素濃度が0.3%から2.0%に大きく変化しても、比較例1の場合（Au添加量=0.1wt%）と比べて増加していないことから、内側ポンプ電極64上及び補助ポンプ電極90上でのNO+ (1/2) O₂ → NO₂の反応が比較例1よりも抑制されていることがわかる。

【0107】次に、第2の実験例は、Auと白金族との合金とZrO₂等のセラミック成分からなるサーメット電極において、その合金中に含まれるAuの割合を変化させたときのNO分解率とNO酸化率をみたものである。その実験結果を図4に示す。この図4において、特

性曲線aはAu添加量の変化に対するNO分解率の変化特性を示し、特性曲線bはAu添加量の変化に対するNO酸化率の変化特性を示す。また、縦方向に伸びる区分線（一点鎖線で示す）は、Au添加量=0.5wt%を示す。

【0108】この第2の実験例では非分散型赤外線分析法を測定原理とするNO_x分析計を用いて測定を行った。このNO_x分析計でのNO分解率の測定条件は、NO濃度=1000ppm、O₂濃度=10ppm、ガス温度=400℃であり、NO酸化率の測定条件は、NO濃度=1000ppm、O₂濃度=2.0%、ガス温度=400℃である。

【0109】図4の実験結果から、Au添加量が0.8wt%以上においてNO分解率はほぼ0となり、Au添加量が8wt%以上においてはNO分解率及びNO酸化率が共にほぼ0になっている。このことから、Au添加量を最適化することで、第1室60内でのNO+ (1/2) O₂ → NO₂の反応を減少できることがわかる。

【0110】次に、第3の実験例は、酸素濃度が高くなることによって、フィードバック制御系70での基準電圧V_bに対する補正が過補正状態（図2の直線cで示す）となった場合に、NOの分解が起電力換算でどのレベルで生じるかをみたものである。NOの分解は、測定用ポンプセル82に流れるポンプ電流I_{p2}の値が一定レベルより低下することによって知ることができる。

【0111】その実験結果を図5に示す。この図5において、特性曲線aはAu添加量=0wt%、即ち、Pt電極の特性を示し、特性曲線bはAu添加量=0.1wt%の特性を示し、特性曲線cはAu添加量=0.5wt%の特性を示す。また、特性曲線dはAu添加量=1wt%の特性を示し、特性曲線eはAu添加量=1.0wt%の特性を示し、特性曲線fはAu添加量=3.0wt%の特性を示す。また、起電力=300mVより右側の領域はO₂分圧=1.3×10⁻⁷atm以上の雰囲気での制御領域を示す。

【0112】この図5から、Au添加量を適当に調整することにより、主ポンプセル68におけるポンプ電圧V_{p1}の目標値（=基準電圧V_b+補正電圧V_d）が低酸素濃度側にシフトしてもNOの分解は起こらないことがわかる。

【0113】次に、第4の実験例は、前記過補正状態において、NO濃度が5000ppmである被測定ガス中のO₂濃度の変化（0%～2.0%）に対する測定用ポンプセル82の感度の変化（ポンプ電流I_{p2}の変化）をみたものである。その実験結果を図6に示す。この図6において、特性曲線aはAu添加量=0.1wt%の特性を示し、特性曲線bはAu添加量=0.5wt%の特性を示す。また、特性曲線cはAu添加量=1wt%の特性を示し、特性曲線dはAu添加量=1.0～3.0wt%の特性を示す。

【0114】この図6から、Au添加量が0.1wt%の場合、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると急激にNOxの検出感度が低下するが、Au添加量が0.5wt%以上では前記感度の低下が抑制され、Au添加量が10~30wt%では酸素濃度が大きく変化してもNOxの検出感度はほとんど変化せず、被測定ガス中の酸素濃度変化に影響されないことがわかる。

【0115】次に、第5の実験例は、NO濃度が500ppmである被測定ガス中において、第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aを動作させた場合に、その作動時間(=耐久時間:0~400時間)に対する測定用ポンプセル82の感度の変化(ポンプ電流I_{p2}の変化)をみたものである。その実験結果を図7に示す。この図7において、特性曲線aはAu添加量=0.1wt%の特性を示し、特性曲線bはAu添加量=0.5wt%の特性を示す。また、特性曲線cはAu添加量=1wt%の特性を示し、特性曲線dはAu添加量=10~30wt%の特性を示す。

【0116】この図7から、Au添加量が0.1wt%の場合、作動を開始してからほぼ10時間程度でNOxの検出感度が低下し始め、100時間経過時にはガスセンサ50Aとしての機能を果たさなくなっているが、Au添加量が0.5wt%の場合、作動を開始してからほぼ200時間程度という長時間の経過時点でNOxの検出感度が低下し始めており、十分に実用に耐え得ることがわかる。

【0117】そして、Au添加量が1wt%の場合では、作動を開始してからほぼ330時間でNOxの検出感度が低下し始め、Au添加量が10~30wt%の場合では、400時間経過しても検出感度の低下はみられない。

【0118】次に、図8を参照しながら第2の実施の形態に係るガスセンサ50Bについて説明する。なお、図1と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【0119】この第2の実施の形態に係るガスセンサ50Bは、図8に示すように、前記第1の実施の形態に係るガスセンサ50A(図1参照)とほぼ同じ構成を有するが、第1の固体電解質層52dの上面中、第1室60を形づくる上面で、かつ、第2の拡散律速部58の近傍に測定電極106が形成されている点と、測定用ポンプセル82に代えて、測定用酸素分圧検出セル108が設けられている点と、前記内側ポンプ電極64と測定電極106との間に抵抗Rが接続されている点で異なる。

【0120】前記抵抗Rは、第1室60内の奥行き方向の酸素濃度分布を均一化して被測定ガスを最適な酸素分圧として、被測定ガス中の目的成分(NOx)を分解することなく第2室62に供給するためのものである。

【0121】即ち、前記酸素濃度分布が不均一であると、測定電極106と内側ポンプ電極64間に濃度のば

らつきに相当する分の電流が流れ、この電流が抵抗Rにて電圧変換されて、フィードバック制御系70における目標値(例えば300mV)に補正電圧として重畳される。フィードバック制御系70は、第1室60内の酸素分圧を一定に、かつ、第1室60内の酸素濃度分布のばらつきを吸収するように主ポンプセル68のポンプ電圧V_{p1}を制御する。

【0122】第1室60内に露呈される測定電極106は、前記内側ポンプ電極64と同様に、Auと白金族との合金とセラミック成分からなるサーメット電極であって、前記合金中に含まれるAuの割合が0.3wt%以上、35wt%以下としている。

【0123】一方、測定用酸素分圧検出セル108は、第1の固体電解質層52dの上面のうち、前記第2室62を形づくる上面に形成された検出電極110と、前記第1の固体電解質層52dの下面に形成された前記基準電極72と、前記第1の固体電解質層52dによって構成されている。

【0124】この場合、測定用酸素分圧検出セル108における検出電極110と基準電極72との間に、検出電極110の周りの雰囲気と基準電極72の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に応じた起電力(酸素濃度電池起電力)V₂が発生することとなる。

【0125】従って、前記検出電極110及び基準電極72間に発生する起電力(電圧)V₂を電圧計112にて測定することにより、検出電極110の周りの雰囲気中の酸素分圧、換言すれば、被測定ガス成分(NOx)の還元又は分解によって発生する酸素によって規定される酸素分圧が電圧値V₂として検出される。

【0126】そして、この起電力V₂の変化の度合いが、NO濃度を表すことになる。つまり、前記検出電極110と基準電極72と第1の固体電解質層52dとから構成される測定用酸素分圧検出セル108から出力される起電力V₂が、被測定ガス中のNO濃度を表すことになる。

【0127】そして、この第2の実施の形態に係るガスセンサ50Bにおいても、前記第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aと同様に、前記内側ポンプ電極64、測定電極106及び補助ポンプ電極90を、Auと白金族との合金とZrO₂等のセラミック成分からなるサーメット電極とし、かつ、前記合金中に含まれるAuの割合を0.3wt%以上、35wt%以下としてある。

【0128】そのため、前記合金を含む内側ポンプ電極64、測定電極106及び補助ポンプ電極90は、NOxの分解触媒としての活性が極めて低く、低酸素分圧下でもNOxを分解することがない。即ち、第1室60内の内側ポンプ電極64上で、NO + (1/2)O₂ → NO₂の反応が抑制され、ガスセンサ50BのNO感度は被測定ガス中に含まれるO₂の濃度に依存されにくくなる。

10

20

30

40

50

【0129】また、Au添加量を0.3wt%以上、3.5wt%以下に規定しているため、ガスセンサ50Bの長時間の作動によって、前記主ポンプセル68における内側ポンプ電極64中のAu成分が減少したとしても、前記内側ポンプ電極64の触媒活性は発現しない。

【0130】その結果、前記第2の実施の形態に係るガスセンサ50Bにおいては、NO_xの測定に際して妨害成分となる酸素を実質的にゼロとなるまで、かつ、NO_xの測定に影響を及ぼすことなく排除することができ、測定用ポンプ手段及び電流検出手段を通じて被測定ガスに含まれるNO_xを高精度に、かつ、長時間安定に測定することができる。

【0131】ここで、1つの実験例を示す。この実験例は、先に示した第1の実験例（実験結果として図3参照）と同様に、第2の実施の形態に係るガスセンサ50Bにおいて内側ポンプ電極64を構成する合金のAu添加量が0.3wt%のもの（実施例2）と、第2の実施の形態に係るガスセンサ50Bにおいて前記Au添加量が0.1wt%のもの（比較例2）を用意し、Au添加量を増加させることによって、NO+ (1/2) O₂ → NO₂ の反応が抑制されるか否かをみたものである。

【0132】その実験結果を図9に示す。この図9において、特性曲線aは、実施例2を用いて、被測定ガス（O₂、濃度=0.3%）中におけるNO濃度を増加させたときの起電力V2の変化をプロットしたものであり、特性曲線bは、同じく実施例2を用いて、被測定ガス（O₂、濃度=2.0%）中におけるNO濃度を増加させたときの起電力V2の変化をプロットしたものである。また、特性曲線cは、比較例2を用いて、被測定ガス（O₂、濃度=2.0%）中におけるNO濃度を増加させたときの起電力V2の変化をプロットしたものである。

【0133】この図9から実施例2（Au添加量=0.3wt%）におけるNO_xの検出感度は、特性曲線bに示すように、外部空間における被測定ガス中の酸素濃度が0.3%から2.0%に大きく変化しても、比較例2の場合（Au添加量=0.1wt%）と比べて増加していないことから、内側ポンプ電極64上、測定電極106上及び補助ポンプ電極90上でのNO+ (1/2) O₂ → NO₂ の反応が比較例2よりも抑制されていることがわかる。

【0134】そして、前記第1及び第2の実施の形態に係るガスセンサ50A及び50Bにおいては、6枚のセラミックスのグリーンシートを積層一体化させて焼成することにより作製される。

【0135】具体的には、まず、第1の基板層52aとなる1層目のグリーンシート上に絶縁層104を介してヒータ102の配線パターンを印刷により形成し、第1の固体電解質層52dとなる4層目のグリーンシートの一主面に内側ポンプ電極64、補助ポンプ電極90及び検出電極80（必要があれば測定電極106）の各電極

ペーストを印刷により形成し、他主面に基準電極72の電極ペーストを印刷により形成する。

【0136】その後、前記4層目のグリーンシートに形成された検出電極80の電極ペーストを被覆するように第3の拡散律速部84となるセラミック層を形成する。

【0137】次いで、第2のスペーサ層52eとなる5層目のグリーンシートの各窓部（第1室60及び第2室62を区画、形成する窓部）の側壁に内側ポンプ電極64と補助ポンプ電極90の電極ペーストを印刷により形成する。

【0138】その後、第2の固体電解質層52fとなる6層目のグリーンシートの一主面に外側ポンプ電極66の電極ペーストを印刷により形成し、他主面に内側ポンプ電極64及び補助ポンプ電極90の各電極ペーストを印刷により形成する。

【0139】その後、1層目～6層目のグリーンシートを順番に積層して積層体として構成した後、該積層体を決められた平面形状に沿って切断する。そして、前記切断後の積層体を約1300℃以上の温度で焼成して一体化させることによって上述の第1又は第2の実施の形態に係るガスセンサ50A又は50Bが作製される。

【0140】このように、複数枚のグリーンシートを積層して焼成一体化することによってガスセンサ50A又は50Bを作製する場合、内側ポンプ電極64及び補助ポンプ電極90として、Auと白金族との合金とZrO₂等のセラミック成分からなるサーメット電極とした場合、前記合金中に含まれるAuの割合を37wt%以上にすると、前記焼成一体化において前記合金の異常粒成長が発生することから、1300℃以上での焼成が困難になる。即ち、複数枚のグリーンシートが積層されたものを焼成一体化してガスセンサを作製することができない。

【0141】ここで、一つの実験例を示す。この実験例は、第1の実施の形態に係るガスセンサ50Aにおいて、内側ポンプ電極64を構成する合金のAu添加量と異常粒成長の発生の有無との関係及び電極抵抗の変化をみたものである。異常粒成長の有無は電極表面をSEMで観察することによって行った。

【0142】その実験結果を図10の図表に示す。この図表から、異常粒成長はAu添加量が37wt%以上で発生しており、これに伴って内側ポンプ電極64の抵抗値も増加していることがわかる。なお、Au添加量=36wt%の場合は、異常粒成長の発生は認められなかったが、電極抵抗が12Ωであって、Au添加量が35wt%以下の電極の抵抗値（9Ω）と比して高くなっていることから、SEMにて観察できない程度の異常粒成長が発生していることが考えられる。

【0143】従って、Au添加量の上限としては、35wt%が好ましく10wt%が最適である。

【0144】また、Au添加量を0.2wt%とした場

10

20

30

40

50

合、上述の過補正状態において測定用ポンプセル82でのNOの検出感度が低下し、また、ガスセンサ50Aを長時間作動させた場合においても前記測定用ポンプセル82でのNOの検出感度が低下することから、Au添加量の下限としては、0.3wt%以上が望ましく、0.5wt%が最適である。

【0145】上述した第1及び第2の実施の形態に係るガスセンサ50A及び50Bにおいては、被測定ガス成分としてNOxが対象とされているが、被測定ガス中に存在する酸素の影響を受けるNOx以外の結合酸素含有ガス成分、例えばH₂OやCO₂等の測定にも有効に適用することができる。

【0146】なお、この発明に係るガスセンサは、上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0147】

【発明の効果】本発明に係るガスセンサによれば、一方が、外部空間からの被測定ガスの導入側に配設された一対のポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対のポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、処理雰囲気中の酸素分圧をNOが分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、一方が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスの導入側に設けられた一対の検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対の検出電極間に印加される測定電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される前記酸素の量に応じて生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備し、前記外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極を、Auと白金族との合金とセラミック成分からなるサメット電極とし、かつ、前記合金中に含まれるAuの割合を0.3wt%以上、35wt%以下にして構成するようにしている。

【0148】そのため、被測定ガスに接する電極上でのNO + (1/2)O₂ → NO₂の反応を抑圧でき、被測定ガス中の例えばNOx濃度を、酸素あるいはCO₂、H₂O等の影響を受けることなく、かつ、長時間安定に測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態に係るガスセンサを示す断面図である。

【図2】第1の実施の形態に係るガスセンサの限流特性を示す特性図である。

【図3】第1の実験例の実験結果（NO濃度とポンプ電流I_{p2}との関係）を示す特性図である。

【図4】第2の実験例の実験結果（Au添加量とNO分解率との関係、Au添加量とNO酸化率との関係）を示す特性図である。

【図5】第3の実験例の実験結果（Au添加量とNO分解能との関係）を示す特性図である。

【図6】第4の実験例の実験結果（過補正状態における感度の低下の度合い）を示す特性図である。

【図7】第5の実験例の実験結果（耐久時間とNO感度との関係）を示す特性図である。

【図8】第2の実施の形態に係るガスセンサを示す断面図である。

【図9】第2の実施の形態に係るガスセンサに関する一つの実験例の実験結果（NO濃度とポンプ電流I_{p2}との関係）を示す特性図である。

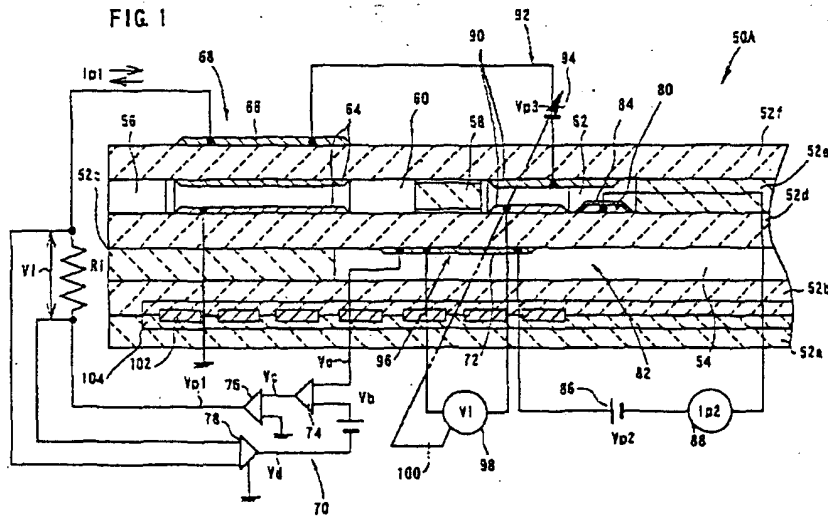
【図10】Au添加量と異常粒成長の発生の有無との関係及び電極抵抗の変化を示す特性図である。

【図11】従来技術に係るガス分析装置の断面図である。

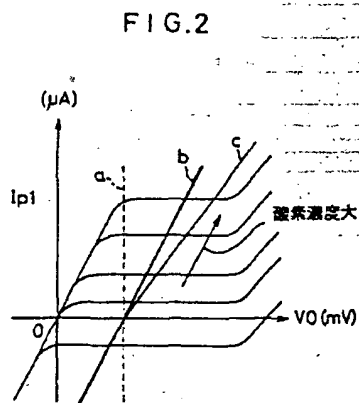
【符号の説明】

50A、50B…ガスセンサ 54…基準ガス導入空間
56…第1の拡散律速部 58…第2の拡散律速部
60…第1室 62…第2室
64…内側ポンプ電極 66…外側ポンプ電極
68…主ポンプセル 70…フィードバック制御系
72…基準電極 80…検出電極
82…測定用ポンプセル 84…第3の拡散律速部
90…補助ポンプ電極 92…補助ポンプセル
96…補助用酸素分圧検出セル 102…ヒータ

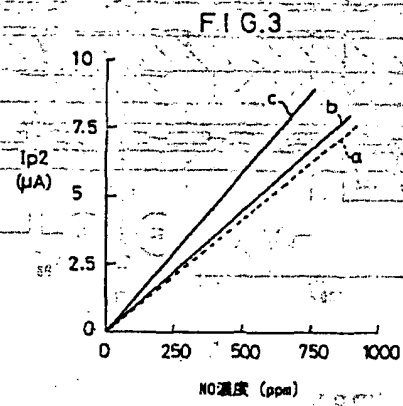
【図1】



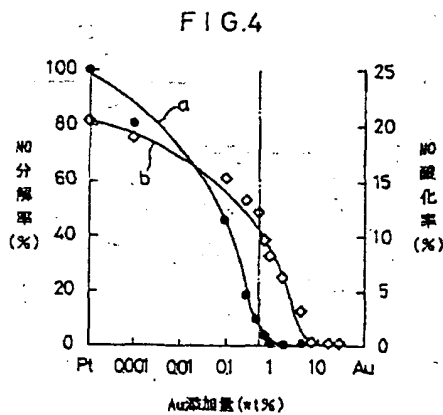
【図2】



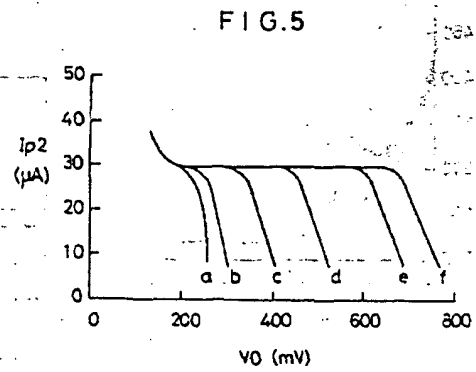
【図3】



【図4】

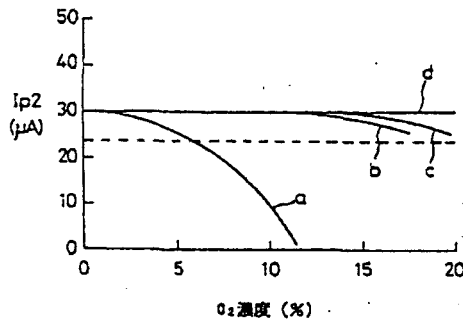


【図5】



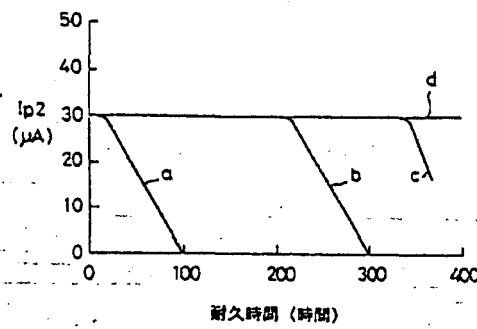
【図6】

FIG.6



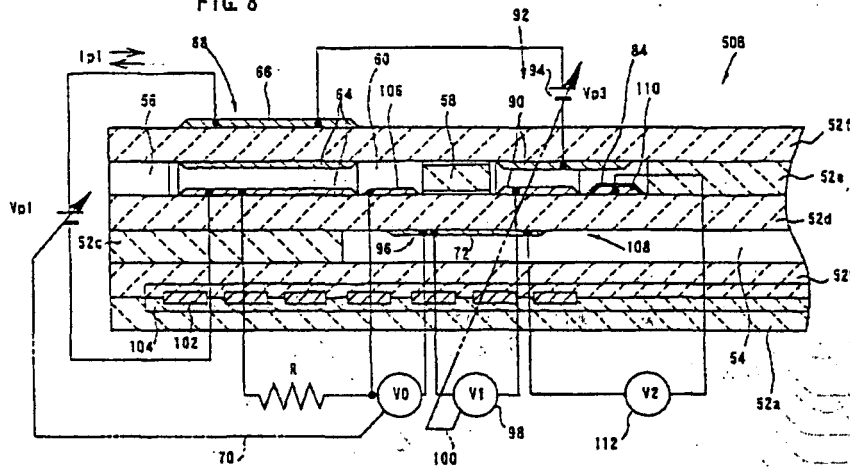
【図7】

FIG.7



【図8】

FIG.8



【図9】

FIG.9

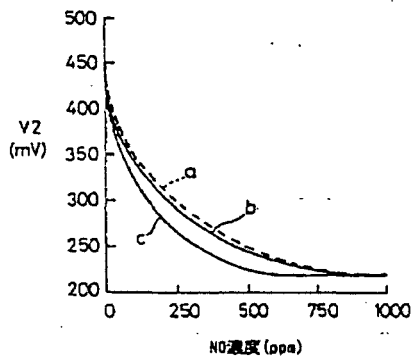
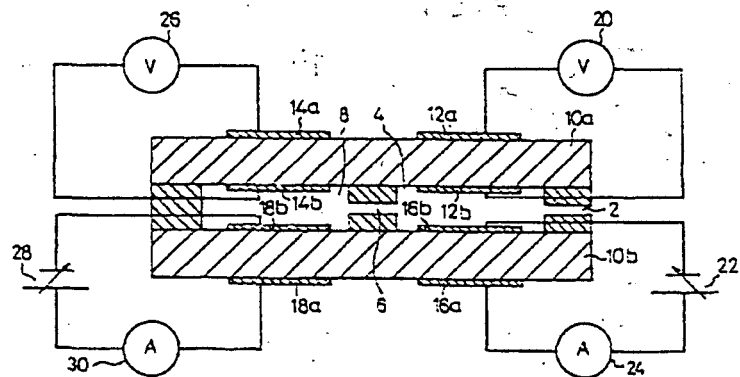


FIG.11



【図10】

FIG. 10

Au添加量 (wt%)	1	10	20	35	36	37	38	39	40
異常粒成長	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り	有り
電気抵抗 (Ω)	9	9	9	9	12	20	28	32	36

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482	1483	1484	1485	1486	1487	1488	1489	1490	1491	1492	1493	1494	1495	1
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	---